

Secondary Ion Mass Spectrum に関する Werner の 線形解析モデルについて*

北 田 韶 彦**・古 川 善 晴**

(昭和 53 年 12 月 1 日受付)

On Linear Model due to Werner for Analysis of Secondary Ion Mass Spectra

By Akihiko KITADA Yoshiharu FURUKAWA

Werner has proposed a theoretical model which insists the validity, well known in electron-impact mass spectrometry, of the linear superposition of the so-called fingerprint spectrum in secondary ion mass spectrometry (SIMS) recently developed for the analysis of a solid state mixture.

In the present investigations, a mathematically established Werner's model was extended so as to be adequate to perform the depth analysis of a solid state mixture by means of SIMS with a stationary ion beam of non-uniform intensity. Generalizations for the depth analysis of the linear model due to Werner exhibit the following relation (*) to estimate the variations $\varphi_j(t)$ of the fractional coverage of phase j in the surface of the solid state mixture with the radiation duration t of primary ion beam.

$$\varphi_j(t) = \xi_j(t) / \sum_{j=1}^m \xi_j(t) + t \frac{d}{dt} \left\{ \xi_j(t) / \sum_{j=1}^m \xi_j(t) \right\} \quad (*)$$

where, m =number of phases coexisting in a single solid state mixture and $\xi_j(t)$ =solution of the system of m equations (**) for ion species.

$$\mathcal{I}_i^+(t) = \sum_{j=1}^m S_{ij}^+ X_j(t), \quad i=1, 2, \dots, m \quad (**)$$

where, $\mathcal{I}_i^+(t)$ =intensity as a function of t of positive secondary ion species denoted i , S_{ij}^+ =secondary ion yield for species i emitted from phase j and $X_j(t)$ =quantity reflecting both $\varphi_j(t)$ and the fluctuation of the intensity of primary ion beam.

1. 緒 言

electron-impact mass spectrometry による gas mixture の解析は, mixture の構成分子の mass spectrum は各々の分子に特有の cracking pattern により特徴づけられ, しかもそれらの spectrum の間には, いわゆる線形加成則が成立するという事実に基づいている^{1,2)}。すなわち各 fragment ion の spectrum は mixture を構成する異なった種類の分子からの, その濃度に 1 次に依存する寄与の重ね合わせから成ると考えられる。

Werner は, 近年発展した secondary ion mass spectrometry^{3)~5)} (以下 SIMS と略記する) においても, primary ion impact により solid state mixture から発生する secondary ion の cracking pattern が gas mixture におけると同様に解釈されると仮定して, SIMS による solid state mixture の解析モデルを提案した^{6)~8)}。すなわち各 fragment ion の発生はそれぞれの化

* 応用物理学会第 38 回講演会に於て一部口頭発表

**自然科学研究室

化合物の化学結合の状態に依存すると考えられる⁶⁾ところから、各化合物に特有の characteristic secondary ion mass spectrum いわゆる fingerprint spectrum を定義することが可能であり、これらを用いて、spectrum 間の線形加算則の成立の仮定のもとに solid state mixture の組成を実際に解くことが可能であることを示した^{6), 7)}。

本報においては、この Werner による Secondary ion mass spectrum の解析モデルの正確な定式化をおこない、さらにその intensity が一様でなく時間的ないしは空間的に変動するような primary ion beam と固体表面との連続的な相互作用にもとづく secondary ion 放出の場合にモデルを一般化する。すなわち、SIMS による solid state mixture の立体解析^{10)~15)}に対してのより有効なモデルを提案する。

2. Werner の線形モデル

空間的に変動のない均一な intensity \mathcal{S}_p を有する primary ion beam 照射により固体表面から放出される positive ion species i の spectrum intensity \mathcal{S}_i^+ (肩につけた記号 + は単に ion species の電荷の正負を示すものであり、1 価イオンであることを主張するものではない。以下の議論は利用頻度の高い positive ion species に対してのみおこなうが、議論はそのまま negative ion species に対しても適用出来、電荷の符号はなんら本質的意味を持たない) は、この ion species を放出するすべての phase からのそれぞれの phase の固体表面における被覆分率を反映した寄与の重ね合わせとして (1) で与えられる。

$$\mathcal{S}_i^+ = \sum_{j=1}^m \hat{\mathcal{S}}_{ij}^+ f_j(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_j, \dots, \varphi_m) \quad (1)$$

ただし

$$\varphi_j = \frac{\nu_j}{\nu_j^0}$$

ここで、 m は solid state mixture 中の異なる phase の総数であり、 $\hat{\mathcal{S}}_{ij}^+$ は phase j の被覆分率が 1 であるとき \mathcal{S}_p なる intensity の primary ion beam 照射により phase j から放出される positive ion species i の intensity である。また ν_j および ν_j^0 は、それぞれ表面の単位領域に存在する phase j の構成要素の数、および表面が完全にこの phase で占められているときの単位領域あたりの構成要素の数である。函数 f_j は phase j から放出される ion species i の intensity の \mathcal{S}_i^+ への寄与の割合を示すものであり、一般には j のみならず他の phase の存在率をも反映すると考えられるが、Werner はこの f_j を、比較的良好な近似で (2) の如く φ_j のみ 1 次依存する形に置くことが出来ることを示した^{6), 7)}。

$$f_j(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_j, \dots, \varphi_m) = k \varphi_j \quad (2)$$

すなわち、

$$\mathcal{S}_{ij}^+ = \hat{\mathcal{S}}_{ij}^+ \varphi_j \quad (3)$$

と置けば positive ion species i に対して

$$\mathcal{S}_{ij}^+ = \eta_i \mathcal{S}_p R_{ij}^+ \sum_n \sum'_{(x,y,z,\dots)} N_j \{(a_x b_y c_z \dots)^n\} = \eta_i \mathcal{S}_p S_{ij}^+ \quad (4)$$

であるから \mathcal{S}_i^+ は (5) で与えられる。

$$\mathcal{S}_i^+ = \sum_{j=1}^m \eta_i \mathcal{S}_p S_{ij}^+ \varphi_j \quad (5)$$

ここで、 \mathcal{S}_{ij}^+ , η および R_{ij}^+ は、それぞれ phase j の被覆分率が φ_j であるときの j から放出される ion species i の intensity, (2) の比例定数の値をくり込んだ mass spectrometer の

transmission および phase j から放出される ion species i のイオン化確率である。放出される ion species および中性粒子は一般に phase の構成原子および環境からの侵入原子（これらをすべて a, b, c, \dots 等で表示する）の両者から成るため、任意の ion species および中性粒子を記号 $(a_x b_y c_z \dots)^n$ で表示する。ここで n は整数であり中性粒子とイオンの別ならびに正および負のイオンの価数を同時に表現する。 x, y, z, \dots 等の値はいずれも 0 以上の整数の範囲を動くが、総和 $\sum'_{(x, y, z, \dots)}$ は fragment ion として意味のある値についてのみとる。すなわち環境側要素のみから成る ion species に対しては総和しない。phase の構成原子 a の 2 価正イオンは $x=1, y=z=\dots=0$ および $n=+2$ の場合に、また中性原子 a は $x=1, y=z=\dots=0$ および $n=0$ の場合にそれぞれ対応する。 N_j は単位個数の primary ion の照射により被覆分率 $\varphi_j=1$ なる phase j から放出される各 ion species あるいは中性粒子のそれぞれの個数である。これらの各 ion species および中性粒子の個数の総和とそれぞれの ion species のイオン化確率との積 S_{ij}^+ は ion species i の phase j に対する secondary ion yield である。

phase の総数を m とするとき、それ以上の数の、互いに異なる ion species にもとづく spectrum が検出されるならば、各 phase の被覆分率を secondary ion yield matrix $\{S_{ij}^+, i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, m\}$ を用いて (6) から求めることが出来る。すなわち n 種の spectrum から m 種の spectrum を選り出し (6) の subsystem を構成することにより一意解を求めることが出来る。

$$\begin{pmatrix} \mathcal{I}_1^+ \\ \mathcal{I}_2^+ \\ \vdots \\ \mathcal{I}_i^+ \\ \vdots \\ \mathcal{I}_n^+ \end{pmatrix} = \eta \mathcal{I}_p \begin{pmatrix} S_{11}^+ & S_{12}^+ & \dots & S_{1j}^+ & \dots & S_{1m}^+ \\ S_{21}^+ & S_{22}^+ & \dots & S_{2j}^+ & \dots & S_{2m}^+ \\ & & \dots & & & \\ S_{i1}^+ & S_{i2}^+ & \dots & S_{ij}^+ & \dots & S_{im}^+ \\ & & \dots & & & \\ S_{n1}^+ & S_{n2}^+ & \dots & S_{nj}^+ & \dots & S_{nm}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_j \\ \vdots \\ \varphi_m \end{pmatrix} \quad (6)$$

3. 不均一 primary ion beam 照射の場合への Werner のモデルの拡張

primary ion beam の連続照射による solid state mixture の立体解析に際して、すなわち照射により新たに出現する表面における phase j の被覆分率の時間変化の観察に際して、primary ion beam intensity \mathcal{I}_p の時間的ならびに空間的変動は本質的負因子となり得る。2 次元領域 Ω 中に存在する phase j から放出される ion species i の、照射時刻 t における intensity $\mathcal{I}_{ij}^+(t)$ は関係 (7) で与えられる。 $\omega=(x, y)$ で $dx dy = d\omega$ とする。

$$\mathcal{I}_{ij}^+(t) = \eta S_{ij}^+ \iint_{\Omega} \mathcal{I}_p(\omega, t) \varphi_j(\omega, t) d\omega \quad (7)$$

ion scattering spectrometry (ISS) に対する Hoffman の仮定^{16), 17)} に習って、primary ion beam intensity は時間および空間変数に対して変数分離され、かつ以下の如く軸対称であると仮定する。すなわち、

$$\mathcal{I}_p(\omega, t) = \mathcal{I}_p(r, t) = \mathcal{I}_0(t) \cdot g(r) \quad (8)$$

$$g(r) \in C^1 \quad (9.1)$$

$$\frac{dg}{dr} < 0 \quad (9.2)$$

$$g(r) = \begin{cases} 1 & r=0 \\ 0 & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (9.3)$$

ここで、 $\mathcal{I}_0(t)$ は beam の中心における intensity であり、 r は beam の入射方向に対して垂直な方向に計った半径である。 $g(r)$ は条件 (9.1)~(9.3) をみたす函数である。(7) において変数変換 $\omega \rightarrow (\theta, r)$ を行えば

$$\mathcal{I}_{ij}^+(t) = 2\pi\eta\mathcal{I}_0(t)S_{ij}^+ \int_0^\infty \varphi_j(r, t)g(r)dr \quad (10)$$

を得る。今後、函数表示は混同のおそれがない以上、変数変換後も保存する。さらに計算の便宜上 $r^2 = \rho$ とおくことにより

$$\mathcal{I}_{ij}^+(t) = \pi\eta\mathcal{I}_0(t)S_{ij}^+ \int_0^\infty g(\rho)\varphi_j(\rho, t)d\rho \quad (11)$$

となるから maximum peak height $\hat{\mathcal{I}}_{ij}^+$ としては次の表示を得る。

$$\hat{\mathcal{I}}_{ij}^+(t) = \pi\eta\mathcal{I}_0(t)S_{ij}^+ \int_0^\infty g(\rho)d\rho \quad (12)$$

つぎに関係 (13) によって時間変数の変換を行う。

$$\varphi_j(\rho, \hat{t}) = \varphi_j(0, t) \quad (13)$$

変数 t と \hat{t} との関係は以下の如く (14) により与えられる。

$$\frac{\hat{t}}{t} = g(r) \quad (14)$$

したがって、函数 g の単調性および可微分性を考慮すれば、

$$dt = t \left(\frac{dg}{d\rho} \right) d\rho = t \left(\frac{d\rho}{dg} \right)^{-1} d\rho = t \left(\frac{d\rho}{d(\ln g)} \right)^{-1} g d\rho \quad (15)$$

となり、(11) は Volterra 型第1種積分方程式 (16) に変換される。

$$\mathcal{I}_{ij}^+(t) = \pi\eta\mathcal{I}_0(t)S_{ij}^+ \frac{1}{t} \cdot \int_0^t \frac{d\rho}{d\left(\ln \frac{1}{g}\right)} \varphi_j(\hat{t})d\hat{t} \quad (16)$$

ここで条件 (9.1)~(9.3) をみたす函数 $g(r)$ として Gauss 分布 (17) を仮定すれば、

$$g(r) = \exp(-qr^2) \quad (17)$$

(16) の積分核 $d\rho/d\left(\ln \frac{1}{g}\right)$ は、primary ion beam の照射系のレンズ条件に依存するパラメータ q の逆数で与えられる。このとき Werner のモデルは (18) で与えられる。

$$\mathcal{I}_i^+(t) = \sum_{j=1}^m \mathcal{I}_{ij}^+(t) = \sum_{j=1}^m S_{ij}^+ \cdot X_j(t) \quad (18)$$

ただし、

$$X_j(t) = \frac{\pi\eta\mathcal{I}_0(t)}{qt} \int_0^t \varphi_j(\hat{t})d\hat{t} \geq 0$$

これらの表現を用いれば、各 phase の被覆率を計算する関係 (6) は以下の (19) に一般化される。

$$\begin{bmatrix} \mathcal{J}_1^+(t) \\ \mathcal{J}_2^+(t) \\ \vdots \\ \mathcal{J}_i^+(t) \\ \vdots \\ \mathcal{J}_n^+(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}^+ & S_{12}^+ & \cdots & S_{1j}^+ & \cdots & S_{1m}^+ \\ S_{21}^+ & S_{22}^+ & \cdots & S_{2j}^+ & \cdots & S_{2m}^+ \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ S_{i1}^+ & S_{i2}^+ & \cdots & S_{ij}^+ & \cdots & S_{im}^+ \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ S_{n1}^+ & S_{n2}^+ & \cdots & S_{nj}^+ & \cdots & S_{nm}^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1(t) \\ X_2(t) \\ \vdots \\ X_j(t) \\ \vdots \\ X_m(t) \end{bmatrix} \quad (19)$$

overdetermined system ($n > m$) から phase の個数と同数の m 個の ion species を選んで subsystem を構成するとき, この subsystem が非負解 $X_j(t)$ を持つならば, それは primary ion 照射時間 t の函数 $\xi_j(t)$ によって

$$\frac{\xi_j(t) q}{\pi \eta \mathcal{J}_0(t)} = -\frac{1}{t} \int_0^t \varphi_j(\hat{t}) d\hat{t} \quad (20)$$

と表現されなければならない。今 (21) なる関係が primary ion beam 照射の間, 常にたもたれていることを考慮すれば,

$$\sum_{j=1}^m \varphi_j(t) \equiv 1 \quad (21)$$

(20) から

$$\sum_{j=1}^m \xi_j(t) = \frac{\pi \eta \mathcal{J}_0(t)}{q} \quad (22)$$

となり, これを用いれば, 積分方程式 (20) は以下の如く解かれる。

$$\varphi_j(t) = p_j(t) + t \frac{dp_j}{dt} \quad (23)$$

ただし,

$$p_j(t) = \frac{\xi_j(t)}{\sum_{j=1}^m \xi_j(t)}$$

この公式から phase j の被覆率の経時変化を求めることにより, 目的の立体解析をおこなうことが出来る。しかし観測された mass spectrum のデータから (22) における微分を正確に遂行することは困難であるため, 実際に p_j の導函数を求めるにあたっては近似的に以下の数値微分の公式を用いる。すなわち primary ion beam の全照射時間 $[t_0, t_e]$ を分点 $t_0 = t_1 < t_2 < \cdots < t_n = t_e$ により等間隔 ($t_m - t_{m-1} = \Delta t$) に分割するとき, 任意の分点 t_m における p_j の微分係数は下式で与えられる。

$$\frac{dp_j}{dt} \Big|_{t=t_m} = \frac{\mu}{\Delta t} \left\{ \delta - \frac{1}{3!} \delta^3 + \frac{2^2}{5!} \delta^5 - \cdots \right\} p_j(t_m) \quad (24)$$

ただし, δ は関係 $\delta f(t) = f(t + \Delta t/2) - f(t - \Delta t/2)$ で定義される中心差分演算子および μ は, $E^n f(t) = f(t + n\Delta t)$ なる移相演算子 E を用いて $2\mu = E^{1/2} + E^{-1/2}$ と定義される平均演算子である。たとえば (24) の右辺第 2 項まで保存した近似式を用いて求めた被覆率 φ_j の $t = t_m$ における近似値は次式で与えられる。(25) は実際のデータ解析にあたって十分良い近似で利用し得る。

$$\varphi_j(t_m) = p_j(t_m) + \frac{t_m}{12\Delta t} \{ p_j(t_m - 2\Delta t) - 8p_j(t_m - \Delta t) + 8p_j(t_m + \Delta t) - p_j(t_m + 2\Delta t) \} \quad (25)$$

文 献

- (1) H. Ewald and H. Hinterberger: *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie*, Verlag Chemie, (1953) 35.
- (2) G. P. Barnard: *Modern Mass Spectrometry*, The Institute of Physics, London (1953) 192.
- (3) H. Liebl: *J. Appl. Phys.*, **38** (1967) 5277.
- (4) R. Castaing: *Proc. 6th Int. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis*, Univ. Tokyo Press (1972).
- (5) 岡野 純: 質量分析, **23** (1975) 237, **24** (1975) 1
- (6) H. W. Werner: H.A.M. de Grefte and J. Van Den Berg, *Radiation Effects*, **18**, (1973) 269.
- (7) H.W. Werner, H.A.M. de Grefte and J. Van Den Berg: *Advances in Mass Spectrometry*, **6** (1974) 673.
- (8) H.W. Werner: *Surface Sci.*, **47** (1975) 301.
- (9) A. Benninghoven: *Surface Sci.*, **35** (1973) 427.
- (10) C.A. Evans, Jr.: *Anal. Chem.*, **42** (1970) 9.
- (11) J.A. McHugh: *Proc. Workshop on SIMS and IMMA NBS Special Publication*, 427 (1975) 179.
- (12) 八重樫雄喜, 中島精三: 質量分析, **25** (1977) 279.
- (13) A. Kitada: *US-JAPAN Joint Seminar on SIMS*, Oct. 12 (1975) Honolulu.
- (14) A. Kitada and T. Nakayama: *Trans. JIM*, **16** (1975) 513.
- (15) A. Kitada and H. Tamura: *Mass Spectroscopy*, **25** (1977) 85.
- (16) D.W. Hoffman and R. Nimmagadda: *J. Vac. Sci Technol.*, **11** (1974) 657.
- (17) D.W. Hoffman: *Surface Sci.*, **50** (1975) 29.